

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

EP 0 700 937 A2

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(43) Veröffentlichungstag:  
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: C08F 10/02, C08F 4/602

(21) Anmeldenummer: 95117503.3

(22) Anmeldetag: 16.05.1990

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: 20.05.1989 DE 3916555

(62) Anmeldenummer der früheren Anmeldung nach Art.  
76 EPÜ: 90109207.2

(71) Anmelder: HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT  
D-65929 Frankfurt am Main (DE)

(72) Erfinder:  
• Spaleck, Walter, Dr.  
D-65835 Liederbach (DE)

- Antberg, Martin, Dr.  
D-65719 Hofheim (DE)
- Böhm, Ludwig, Dr.  
D-65795 Hattersheim (DE)
- Rohrmann, Jürgen, Dr.  
D-65779 Kelkheim (DE)
- Lüker, Hartmut, Dr.  
D-65719 Hofheim (DE)

Bemerkungen:

Diese Anmeldung ist am 07 - 11 - 1995 als  
Teilanmeldung zu der unter INID-Kode 62 erwähnten  
Anmeldung eingereicht worden.

(54) **Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren**

(57) Die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein verbrückter Biscyclopentadienyl-Komplex ist, bietet besondere Vorteile.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hoher Aktivität je nach Komplexstruktur Produkte in einem sehr breiten Molmassenbereich und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien der Produkte, wie hohe und niedrige Schüttdichte, extrem kleine und extrem große mittlere Korndurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

EP 0 700 937 A2

Beschreibung

Die vorliegende Erfindung bezieht sich auf ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren verschiedener Molmassenbereiche mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren.

5 Ein Verfahren zur Herstellung von Polyethylen mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren in Toluol als Suspensionsmittel ist bereits beschrieben worden [vgl. EP 69951]. Die erreichten Molmassen des Polymeren sind relativ niedrig. Über die Morphologie der Polymerisate ist nichts angegeben.

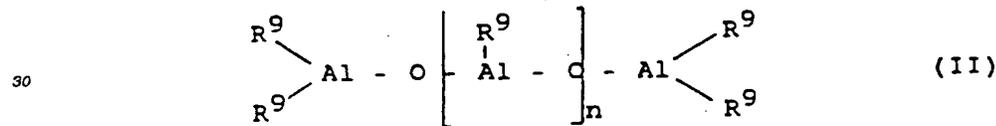
Weiterhin ist ein vergleichbares Verfahren mit einem hochsiedenden Kohlenwasserstoff als Suspensionsmittel bekannt (vgl. EP 170059). Die Katalysatoraktivitäten sind allerdings mäßig, die erreichten Schüttdichten des Polymeren  
10 liegen zwischen 0,15 und 0,18 g/cm<sup>3</sup>.

Weiterhin sind Verfahren zur Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren durch Polymerisation in der Gasphase beschrieben worden (vgl. EP 206794, 285443 und 294942). Auch hier werden nur mäßig hohe Molmassen der Polymeren und größtenteils nur schlechte Aktivitäten der Katalysatoren erreicht.

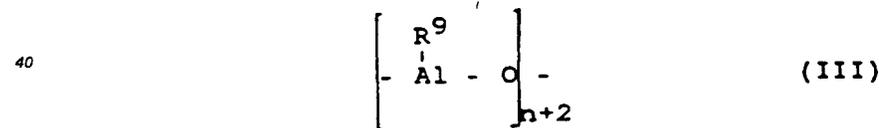
15 Allen vorgenannten Verfahren ist gemeinsam, daß als Metallocen unverbrückte Biscyclopentadienylzirkonkomplexe eingesetzt werden, wobei die Cyclopentadienylreste substituiert oder nichtsubstituiert sind und das Metallocen entweder als solches in die Polymerisation eingesetzt oder durch entsprechende Vorreaktionsschritte mit einem inerten Träger verknüpft worden ist.

Es wurde nun gefunden, daß die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefinocopolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein ver-  
20 brückter Biscyclopentadienylkomplex ist, interessante Vorteile bietet.

Die Erfindung betrifft somit ein Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren durch Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 200 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators,  
25 welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II



35 für den linearen Typ und/oder der Formel III



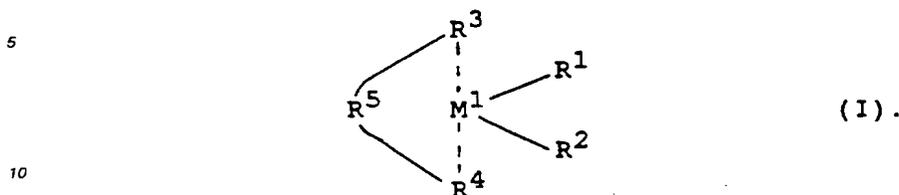
45 für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R<sup>9</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines

50

55



Der für das erfindungsgemäße Verfahren zu verwendende Katalysator besteht aus einem Aluminoxan und einem Metallocen der Formel I



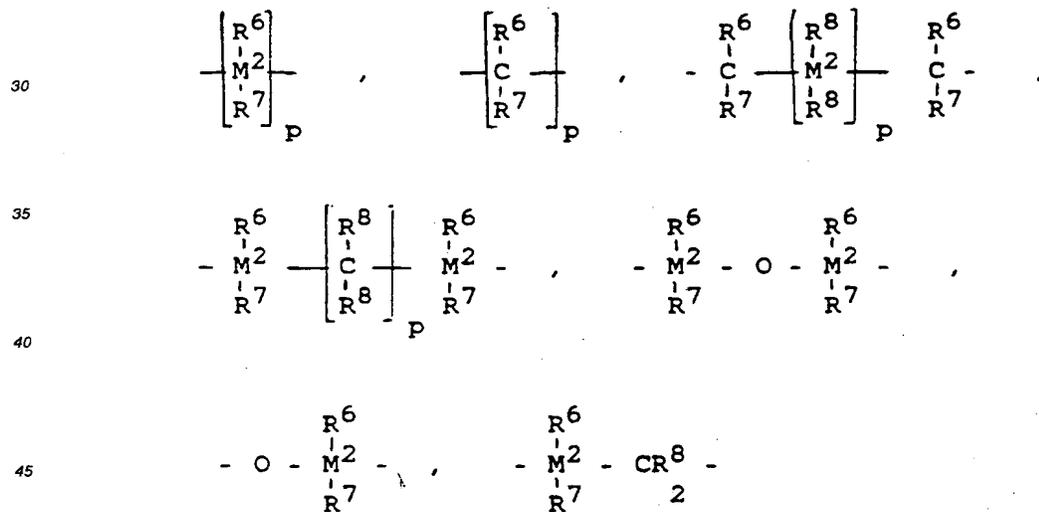
15 In Formel I ist M<sup>1</sup> ein Metall aus der Gruppe Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob und Tantal, vorzugsweise Zirkon.

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten ein Wasserstoffatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor.

20 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> sind gleich oder verschieden und bedeuten einen ein- oder mehrkernigen Kohlenwasserstoff, welcher mit dem Zentralatom M<sup>1</sup> eine Sandwichstruktur bilden kann.

Bevorzugt sind R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl, Indenyl, Tetrahydroindenyl oder Fluorenyl, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.

25 R<sup>5</sup> ist eine ein- oder mehrgliedrige Brücke, welche die Reste R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> verknüpft und bedeutet



50 = BR<sup>6</sup>, = AlR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup>, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, vorzugsweise Chlor, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-Alkylgruppe, insbesondere Methylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, vorzugsweise CF<sub>3</sub>-Gruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, vorzugsweise Pentafluorphenylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>6</sub>-C<sub>8</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>-Alkoxygruppe, insbesondere Methoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-, vorzugsweise C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>8</sub>-C<sub>12</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-, vorzugsweise C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten, oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> bilden jeweils zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen Ring.

55

M<sup>2</sup> ist Silizium, Germanium oder Zinn, bevorzugt Silizium oder Germanium.

p bedeutet die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5.

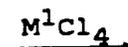
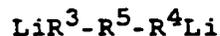
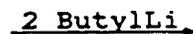
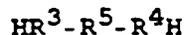
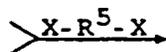
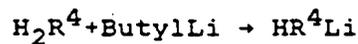
Besonders bevorzugte Metallocene sind: rac-Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid, rac-Diphenylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid, 1-Silacyclobutylbis(1'-indenyl)zirkondichlorid, rac-Dimethylsilylbis(1-(3-methylindenyl))zirkondichlorid, rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethylenbis(1'-indenyl)-zirkondichlorid, Dimethylsilylbis(1-(3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl)-zirkondichlorid und Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid.

Die vorstehend beschriebenen Metallocene können nach folgendem allgemeinen Reaktionsschema hergestellt werden:

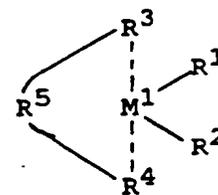
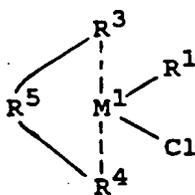
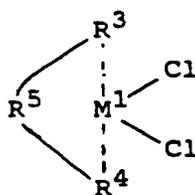
10



15



20



25

(X = Cl, Br, J, O-Tosyl)

30

35

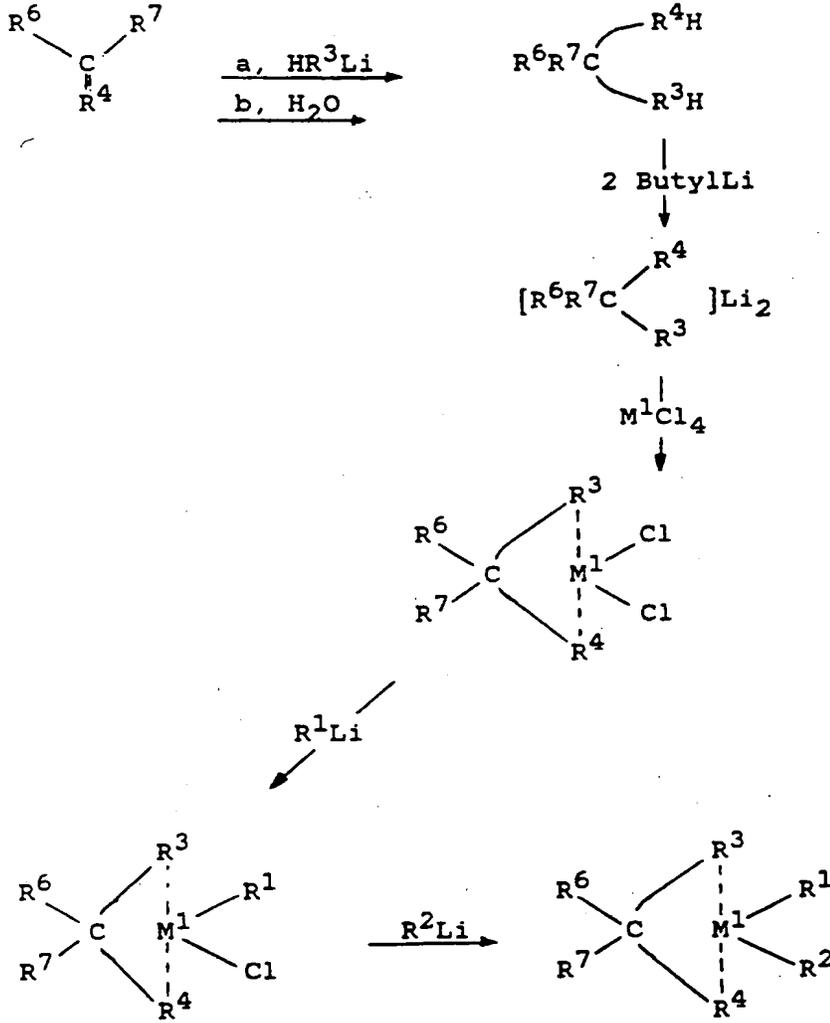
40

45

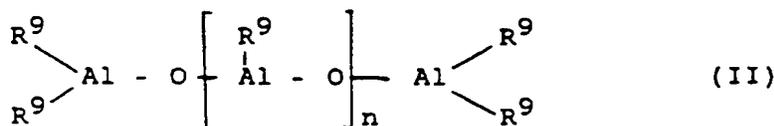
50

55

oder



Der Cokatalysator ist ein Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ und/oder der Formel III



für den cyclischen Typ. In diesen Formeln bedeuten R<sup>9</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe, vorzugsweise Methyl, Ethyl oder Isobutyl, Butyl oder Neopentyl, oder Phenyl oder Benzyl. Besonders bevorzugt ist Methyl. n ist eine ganze Zahl von 2 bis 50, bevorzugt 5 bis 40. Die exakte Struktur des Aluminoxans ist jedoch nicht bekannt.

Das Aluminoxan kann auf verschiedene Art und Weise hergestellt werden.

Eine Möglichkeit ist die vorsichtige Zugabe von Wasser zu einer verdünnten Lösung eines Aluminiumtrialkyls, indem die Lösung des Aluminiumtrialkyls, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, und das Wasser jeweils in kleinen Portionen in eine vorgelegte größere Menge eines inerten Lösemittels eingetragen werden und zwischendurch das Ende der Gasentwicklung jeweils abgewartet wird.

Bei einem anderen Verfahren wird fein gepulvertes Kupfersulfatpentahydrat in Toluol aufgeschlämmt und in einem Glaskolben unter Inertgas bei etwa -20°C mit soviel Aluminiumtrialkyl versetzt, daß für je 4 Al-Atome etwa 1 mol CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O zur Verfügung steht. Nach langsamer Hydrolyse unter Alkan-Abspaltung wird die Reaktionsmischung 24 bis 48 Stunden bei Zimmertemperatur belassen, wobei gegebenenfalls gekühlt werden muß, damit die Temperatur nicht über 30°C ansteigt. Anschließend wird das im Toluol gelöste Aluminoxan von dem Kupfersulfat abfiltriert und die Lösung im Vakuum eingeeengt. Es wird angenommen, daß bei diesen Herstellungsverfahren die niedermolekularen Aluminoxane unter Abspaltung von Aluminiumtrialkyl zu höheren Oligomeren kondensieren.

Weiterhin erhält man Aluminoxane, wenn man bei einer Temperatur von -20 bis 100°C in einem inerten aliphatischen oder aromatischen Lösemittel, vorzugsweise Heptan oder Toluol, gelöstes Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, mit kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen, vorzugsweise Aluminiumsulfat, zur Reaktion bringt. Dabei beträgt das Volumenverhältnis zwischen Lösemittel und dem verwendeten Aluminiumalkyl 1:1 bis 50:1 - vorzugsweise 5:1 - und die Reaktionszeit, die durch Abspaltung des Alkans kontrolliert werden kann, 1 bis 200 Stunden - vorzugsweise 10 bis 40 Stunden.

Von den kristallwasserhaltigen Aluminiumsalzen werden insbesondere jene verwendet, die einen hohen Gehalt an Kristallwasser aufweisen. Besonders bevorzugt ist Aluminiumsulfat-Hydrat, vor allem die Verbindungen Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·16H<sub>2</sub>O und Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>·18H<sub>2</sub>O mit dem besonders hohen Kristallwassergehalt von 16 bzw. 18 mol H<sub>2</sub>O/mol Al<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>.

Eine weitere Variante zur Herstellung von Aluminoxan besteht darin, Aluminiumtrialkyl, vorzugsweise Aluminiumtrimethyl, in dem im Polymerisationskessel vorgelegten Suspensionsmittel zu lösen und dann die Aluminiumverbindung mit Wasser umzusetzen.

Neben den zuvor geschilderten Verfahren zur Herstellung von Aluminoxanen gibt es weitere, welche brauchbar sind.

Unabhängig von der Art der Herstellung ist allen Aluminoxanlösungen ein wechselnder Gehalt an nicht umgesetztem Aluminiumtrialkyl, das in freier Form oder als Addukt vorliegt, gemeinsam. Dieser Gehalt hat einen noch nicht genau geklärten Einfluß auf die katalytische Wirksamkeit, der je nach eingesetzter Metallocenverbindung verschieden ist.

Es ist möglich, das Metallocen vor dem Einsatz in der Polymerisationsreaktion mit einem Aluminoxan der Formel II und/oder III vorzuaktivieren. Dadurch wird die Polymerisationsaktivität deutlich erhöht und die Kornmorphologie verbessert.

Die Voraktivierung der Übergangsmetallverbindung wird in Lösung vorgenommen. Bevorzugt wird dabei das Metallocen in einer Lösung des Aluminoxans in einem inerten Kohlenwasserstoff aufgelöst. Als inerter Kohlenwasserstoff

eignet sich ein aliphatischer oder aromatischer Kohlenwasserstoff.  
Bevorzugt wird Toluol verwendet.

Die Konzentration des Aluminioxans in der Lösung liegt im Bereich von ca. 1 Gew.-% bis zur Sättigungsgrenze, vorzugsweise von 5 bis 30 Gew.-%, jeweils bezogen auf die Gesamtlösung. Das Metallocen kann in der gleichen Konzentration eingesetzt werden, vorzugsweise wird es jedoch in einer Menge von  $10^{-4}$  - 1 mol pro mol Aluminioxan eingesetzt. Die Voraktivierungszeit beträgt 5 Minuten bis 60 Stunden, vorzugsweise 5 bis 60 Minuten. Man arbeitet bei einer Temperatur von  $-78^{\circ}\text{C}$  bis  $100^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise 0 bis  $70^{\circ}\text{C}$ .

Eine deutlich längere Voraktivierung ist möglich, sie wirkt sich normalerweise jedoch weder aktivitätssteigernd noch aktivitätsmindernd aus, kann jedoch zu Lagerzwecken durchaus sinnvoll sein.

Die Polymerisation wird in bekannter Weise in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig bei einer Temperatur von  $-60$  bis  $200^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise  $-30$  bis  $120^{\circ}\text{C}$ , insbesondere  $50$  bis  $90^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt.

Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 200 bar. Bevorzugt ist die Polymerisation in dem technisch besonders interessanten Druckbereich von 5 bis 60 bar. Dabei wird die Metallocenverbindung in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall, von  $10^{-3}$  bis  $10^{-8}$ , vorzugsweise  $10^{-4}$  bis  $10^{-7}$  mol Übergangsmetall pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen angewendet. Das Aluminioxan wird in einer Konzentration von  $10^{-5}$  bis  $10^{-1}$  mol, vorzugsweise  $10^{-5}$  bis  $10^{-2}$  mol pro  $\text{dm}^3$  Lösemittel bzw. pro  $\text{dm}^3$  Reaktorvolumen verwendet. Prinzipiell sind aber auch höhere Konzentrationen möglich.

Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein in Bezug auf Ziegler-Katalysatoren inertes Lösemittel verwendet, also aliphatische oder aromatische Kohlenwasserstoffe. Bevorzugt sind aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie beispielsweise Butan, Pentan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan oder Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfractionen.

Neben der Homopolymerisation von Ethylen werden die erfindungsgemäßen Katalysatorsysteme zur Copolymerisation von Ethylen mit einem 1-Olefin mit 3 bis 20 C-Atomen eingesetzt. Beispiele für solche 1-Olefine sind Propylen, 1-Buten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten und 1-Octen.

Die Molmasse des Polymerisats kann in bekannter Weise geregelt werden, vorzugsweise wird dazu Wasserstoff verwendet.

Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hohen Aktivitäten je nach Komplexstruktur Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymere mit enger Molmassenverteilung (Polydispersität) in einem breiten Molmassenbereich, insbesondere Produkte mit hohen Molmassen, die sich für die Verarbeitung durch Spritzguß und Extrusion eignen und insbesondere eine hohe Verstreckbarkeit der Polymerschmelze aufweisen, und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien des Produktes, wie hohe und niedrige Schüttdichten, extrem kleine und extrem große mittlere Korndurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

Die nachfolgenden Beispiele sollen die Erfindung erläutern.

Es bedeuten

|           |   |
|-----------|---|
| VZ        | = Viskositätszahl in $\text{cm}^3/\text{g}$ .                             |
| $M_w$     | = Molmassengewichtsmittel in $\text{g}/\text{mol}$                        |
| $M_w/M_n$ | = Molmassenverteilung ermittelt durch Gelpermeationschromatographie (GPC) |
| $d_{50}$  | = mittlerer Korndurchmesser in $\mu\text{m}$                              |

Die Angaben von Drucken in den Beispielen sind in bar Überdruck.

Die Dichten der Copolymeren sind nach DIN 53479, Verfahren A bestimmt worden.

Alle nachfolgenden Arbeitsoperationen wurden unter Schutzgas unter Verwendung absolutierter Lösemittel durchgeführt.

#### Beispiel 1:

##### Darstellung von Dimethylsilylbis(1-indenyl)

Eine Lösung von 30 g (0,23 mol) über Aluminiumoxid filtriertes Inden (techn., ~91 %) in  $200 \text{ cm}^3$  Diethylether wurde unter Eiskühlung mit  $80 \text{ cm}^3$  (0,20 mol) einer 2,5 molaren Lösung von n-Butyllithium in Hexan versetzt. Man rührte den Ansatz noch 15 min bei Raumtemperatur und gab die orangefarbene Lösung über eine Kanüle innerhalb 2 Stunden zu einer Lösung von 13,0 g (0,10 mol) Dimethyldichlorsilan (99 %) in  $30 \text{ cm}^3$  Diethylether. Die orangefarbene Suspension wurde über Nacht gerührt und dreimal mit  $100 - 150 \text{ cm}^3$  Wasser ausgeschüttelt. Die gelbe organische Phase wurde zweimal über Natriumsulfat getrocknet und im Reaktionsverdampfer eingedampft. Das verbleibende orange Öl wurde

## EP 0 700 937 A2

4 bis 5 Stunden im Ölpumpenvakuum bei 40°C gehalten und von überschüssigem Inden befreit, wobei ein weißer Niederschlag ausfiel. Durch Zugabe von 40 cm<sup>3</sup> Methanol und Kristallisation bei -35°C ließen sich insgesamt 20,4 g (71 %) der Verbindung Dimethylsilylbis(1-indenyl) als weißes bis beiges Pulver isolieren (2 Diastereomere). Fp 79-81°C.

### 5 Beispiel 2:

#### Darstellung von rac-Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid (Metallocen A)

10 Eine Lösung von 5,6 g (19,4 mmol) Dimethylsilylbis(1-indenyl) in 40 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur langsam mit 15,5 cm<sup>3</sup> (38,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von Butyllithium versetzt. 1 Stunde nach Beendigung der Zugabe wurde die tiefrote Lösung innerhalb 4-6 Stunden zu einer Suspension von 7,3 g (19,4 mmol) ZrCl<sub>4</sub>·2 THF in 60 cm<sup>3</sup> THF zugetropft. Nach 2 Stunden Rühren wurde der orange Niederschlag über eine Glasfritte abgesaugt und aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> umkristallisiert. Man erhielt 1,0 g (11 %) des Metallocens A in Form orangener Kristalle, die sich ab 200°C allmählich zersetzen.

15 Korrekte Elementaranalysen. Das EI-Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 448. 1H-NMR Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 7,04-7,60 (m, 8, arom. H), 6,90 (dd, 2, β-Ind H), 6,08 (d, 2, α-Ind H), 1,12 (s, 6, SiCH<sub>3</sub>).

### Beispiel 3:

#### 20 Darstellung von rac-Diphenylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid (Metallocen B)

Eine Lösung von 20 g (48,5 mmol) (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>Si(Ind)<sub>2</sub>, hergestellt aus (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und Lithiumindenyl analog Beispiel 1, in 200 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde bei 0°C mit 40 cm<sup>3</sup> (100 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) umgesetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der Rückstand mit 100 cm<sup>3</sup> Hexan verrührt und abfiltriert. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das Dilithiosalz zu einer Suspension von 11,3 g (48,5 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 150 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> bei -78°C gegeben. Die Mischung wurde über Nacht gerührt und erwärmte sich auf Raumtemperatur. Die rote Lösung wurde eingeeengt und der ausgefallene Niederschlag über eine Fritte abfiltriert. Die Extraktion mit Toluol lieferte 2,0 g (7 %) Metallocen B als oranges Pulver. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 6,8-8,2 (m, 18, arom. H), 7,03 (dd, 2, β-Ind H), 6,30 (d, 2, α-Ind H).

### Beispiel 4:

#### Darstellung von rac-Dimethylsilylbis(1-(3-methylindenyl)-zirkondichlorid - (Metallocen G)

35 Eine Lösung von 4,89 g (15,5 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(MeInd)<sub>2</sub> hergestellt aus (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SiCl<sub>2</sub> und 3-Methylindenyllithium analog Beispiel 1, wurde mit 12,5 cm<sup>3</sup> (30,5 mmol) Butyllithium und 5,84 g (15,5 mmol) ZrCl<sub>4</sub>·2THF analog Beispiel 2 umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der Rückstand mit Toluol extrahiert. Der aus Toluol beim Einengen und Abkühlen ausgefallene Niederschlag wurde aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Es wurden 800 mg (10 %) Metallocen G in Form orangeroter Kristalle erhalten. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 7,0-7,5 (m, 8, arom. H), 5,71 (s, 2, α-Ind H), 2,30 (s, 6, Ind CH<sub>3</sub>), 1,07 (s, 6, SiCH<sub>3</sub>).

### Beispiel 5:

#### 45 Darstellung von Dimethylsilylbis(1-(3-trimethylsilyl)-cyclopentadienyl)zirkondichlorid - (Metallocen K)

Eine Lösung von 3,9 g (11,7 mmol) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si[(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCp]<sub>2</sub>, hergestellt aus Li<sub>2</sub>[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>Si(Cp)]<sub>2</sub> und (CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>SiCl, wurde mit 9,4 cm<sup>3</sup> (23,4 mmol) Butyllithium und 4,4 g (11,7 mmol) ZrCl<sub>4</sub>·2THF analog Beispiel 2 umgesetzt. Nach dem Abziehen des Lösemittels wurde der Rückstand mit Diethylether extrahiert. Der nach Abziehen des Diethylethers verbleibende Rückstand wurde aus CHCl<sub>3</sub> umkristallisiert. Man erhielt 0,8 g (14 %) des Komplexes als beige Kristalle. Korrekte Elementaranalysen. 1H-NMR-Spektrum: (CDCl<sub>3</sub>): 6,95 (dd, 2, CpH), 6,12 (t, 2, CpH), 5,96 (t, 2, CpH), 0,72 (s, 6, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), 0,25 (s, 9, Si(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>). Dem NMR-Spektrum war zu entnehmen, daß Metallocen K als Isomerenmischung (43 % rac-isomeres, 57 % meso-Isomeres) vorlag.

### Beispiel 6:

#### 55 Darstellung von isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid - (Metallocen P)

Eine Lösung von 6,0 g (47 mmol) Inden (91 %) in 100 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde bei Raumtemperatur mit 19 cm<sup>3</sup> (47,3 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) versetzt. Nach 1 Stunde wurde diese Lösung zu einer Lösung von 6,6-Dime-

thylfulven in 100 cm<sup>3</sup> Diethylether bei -78°C zugesetzt. Nach 16 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde die orange Lösung mit 400 cm<sup>3</sup> Diethylether verdünnt und mit 100 cm<sup>3</sup> Wasser versetzt. Die gelbe organische Phase wurde noch zweimal mit Wasser gewaschen, über Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> getrocknet und eingeeengt. Das verbleibende braune Öl wurde an 400 g Kieselgel 60 chromatographiert. Mit Hexan + 7 % Methylenechlorid eluierte man insgesamt 7,2 g (68 %) der Verbindung Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienyl als gelbes Öl (2 Isomere). Eine Lösung von 7,1 g (32 mmol) dieser Verbindung in 100 cm<sup>3</sup> Diethylether wurde bei 0°C mit 28 cm<sup>3</sup> (70 mmol) Butyllithium (2,5 molar in Hexan) versetzt. Nach 2 Stunden Rühren bei Raumtemperatur wurde der gelbe Niederschlag über eine Glasfritte abfiltriert und mit Hexan/Diethylether (1:1) gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das blaßgelbe Pulver bei -78°C zu einer Suspension von 7,5 g (32 mmol) ZrCl<sub>4</sub> in 100 cm<sup>3</sup> Methylenechlorid zugegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen auf Raumtemperatur wurde noch 30 min bei Raumtemperatur gerührt und über eine Glasfritte filtriert, wobei mehrmals mit Methylenechlorid nachgewaschen wurde. Das gelbe Filtrat wurde bis zur Kristallisation eingeeengt. Bei -35°C kristallisierten insgesamt 2,4 g (19%) des Komplexes rac-[(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>C(Ind)Cp]-ZrCl<sub>2</sub> in Form gelboranger Kristalle. Korrekte Elementaranalysen. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (CDCl<sub>3</sub>): 6,90-7,75 (m, 4, arom. H), 6,85 (dd, 1, β-Ind-H), 6,52 (m, 2, Cp-H), 6,12 (d, 1, α-Ind-H), 5,82, 5,70 (2 x q, 2 x 1, Cp-H), 2,20; 1,95 (2 x s, 2 x 3, CH<sub>3</sub>).

#### Beispiel 7:

##### Darstellung von Diphenylmethylen(9-fluorenyl)-cyclopentadienylzirkondichlorid - (Metallocen Q)

Eine Lösung von 5,10 g (30,7 mmol) Fluoren in 60 cm<sup>3</sup> THF wurde bei Raumtemperatur mit 12,3 cm<sup>3</sup> (30,7 mmol) einer 2,5 molaren Hexan-Lösung von n-Butyllithium langsam versetzt. Nach 40 min wurde die orange Lösung mit 7,07 g (30,7 mmol) Diphenylfulven versetzt und über Nacht gerührt. Zur dunkelroten Lösung wurden 60 cm<sup>3</sup> Wasser zugesetzt, wobei sich die Lösung gelb färbte, und die Lösung ausgeethert. Die über MgSO<sub>4</sub> getrocknete Etherphase wurde eingeeengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Man erhielt 5,1 g (42 %) 1,1-Cyclopentadienyl-(9-fluorenyl)-diphenylmethan als beiges Pulver.

2,0 g (5,0 mmol) der Verbindung wurden in 20 cm<sup>3</sup> THF gelöst und bei 0°C mit 6,4 cm<sup>3</sup> (10 mmol) einer 1,6 molaren Lösung von Butyllithium in Hexan versetzt. Nach 15 min Rühren bei Raumtemperatur wurde das Lösemittel abgezogen, der rote Rückstand im Ölpumpenvakuum getrocknet und mehrmals mit Hexan gewaschen. Nach dem Trocknen im Ölpumpenvakuum wurde das rote Pulver bei -78°C zu einer Suspension von 1,16 g (5,0 mmol) ZrCl<sub>4</sub> gegeben. Nach dem langsamen Aufwärmen wurde der Ansatz noch 2 h bei Raumtemperatur gerührt. Die rosafarbene Suspension wurde über eine G3-Fritte filtriert. Der rosarote Rückstand wurde mit 20 cm<sup>3</sup> CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> gewaschen, im Ölpumpenvakuum getrocknet und mit 120 cm<sup>3</sup> Toluol extrahiert. Nach Abziehen des Lösemittels und Trocknen im Ölpumpenvakuum erhielt man 0,55 g des Zirkon-Komplexes (Metallocen Q) in Form eines rosaroten Kristallpulvers.

Das orangefarbene Filtrat des Reaktionsansatzes wurde eingeeengt und bei -35°C der Kristallisation überlassen. Aus CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> kristallisierten weitere 0,34 g des Komplexes. Gesamtausbeute 1,0 g (36 %). Korrekte Elementaranalysen. Das Massenspektrum zeigte M<sup>+</sup> = 556. <sup>1</sup>H-NMR-Spektrum (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>): 6,90 - 8,25 (m, 16, Flu-H, Ph-H), 6,40 (m, 2, Ph-H), 6,37 (t, 2, Cp-H), 5,80 (t, 2, Cp-H).

#### Beispiele 8 - 18:

Die Metallocene C, D, E, F, H, I, L, M, N, O, R gemäß Tabelle 2 wurden analog Beispiel 1 und 2 dargestellt. Statt Dimethylchlorsilan wie in Beispiel 1 wurden dabei entsprechende andere Dihalogenvverbindungen eingesetzt, die Tabelle 1 zu entnehmen sind. Bei am Fünfring substituierten Komplexen (Metallocen N und O) wurde ein entsprechend am Fünfring substituiertes Inden (analog Beispiel 4) eingesetzt. Bei dem Hafniumkomplex Metallocen R wurde statt ZrCl<sub>4</sub>

wie in Beispiel 2  $\text{HfCl}_4$  eingesetzt.

Tabelle 1

| Beispiel | Metalocen | Dihalogenverbindung                     |
|----------|-----------|---|
| 8        | C         | Phenylmethyldichlorsilan                |
| 9        | D         | Phenylvinyl-dichlorsilan                |
| 10       | E         | Dimethyldichlorgerman                   |
| 11       | F         | Cyclotrimethylen-dichlorsilan           |
| 12       | H         | 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlor-disilan |
| 13       | I         | 1,2-Bis(chlor-dimethylsilyl)ethan       |
| 14       | L         | 1,2-Dibromethan                         |
| 15       | M         | 1,3-Dibrompropan                        |
| 16       | N         | 1,2-Dibromethan                         |
| 17       | O         | 1,2-Dibromethan                         |
| 18       | R         | 1,1,2,2-Tetramethyl-1,2-dichlor-silan   |

#### 25 Beispiel 19

##### Darstellung von Phenylmethylen(9-fluorenyl)-cyclopentadienylhafniumdichlorid - (Metalocen T)

Das Metalocen T wurde analog Beispiel 7 dargestellt. Statt Diphenylfulven und  $\text{ZrCl}_4$  wie in Beispiel 7 wurde aber Phenylmethyfulven und  $\text{HfCl}_4$  eingesetzt.

#### Beispiel 20

Ein trockener 16  $\text{dm}^3$ -Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10  $\text{dm}^3$  eines Benzins (Siedebereich 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurde 1 bar Wasserstoff aufgedrückt und 30  $\text{cm}^3$  toluolische Methylaluminloxanlösung (10,5 Gew.-% Methylaluminloxan, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 750 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kesselinhalt innerhalb von 15 Minuten auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 7 bar angehoben. Parallel dazu wurden 3,1 mg Metalocen A in 20  $\text{cm}^3$  toluolischer Methylaluminloxanlösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 65°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 7 bar gehalten. Es wurden 160 g Polyethylen erhalten.

Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:  
 VZ = 152  $\text{cm}^3/\text{g}$ , Schüttdichte: 320  $\text{g}/\text{dm}^3$

#### Beispiele 21 - 42

Es wurde jeweils analog Beispiel 20 verfahren, wobei jedoch folgende Größen variiert wurden:

- Art des Metallocens
- Menge des Metallocens (mg)
- Art der Methylaluminloxanlösung (Gehalt an Methylaluminloxan in Gew.-%, Molmasse M des Methylaluminloxans nach kryoskopischer Bestimmung in g/mol)
- Menge der in den Reaktor gegebenen Methylaluminloxanlösung ( $\text{cm}^3$ )
- Wasserstoffeinsatz ( $\text{H}_2$  in bar, bei zahlreichen Versuchen wurde kein Wasserstoff eingesetzt)
- Gesamtdruck P (bar)
- Polymerisationszeit t (min)

## - Polymerisationstemperatur T (°C)

Die variierten Polymerisationsparameter sind Tabelle 3, die Polymerisationsergebnisse Tabelle 4 zu entnehmen.

5 **Beispiel 43**

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10 dm<sup>3</sup> Benzin (Siedebereich 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurden 200 cm<sup>3</sup> 1-Hexan und 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (10,6 Gew.-% Methylaluminioxan, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 900 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kessel innerhalb von 15 min auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 5 bar angehoben. Parallel dazu wurden 1,3 mg Metallocen E in 20 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 80°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 45 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.

Es wurden 380 g Ethylen-1-Hexen-Copolymeres erhalten. Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:

VZ = 182 cm<sup>3</sup>/g

Dichte: 0,934 g/cm<sup>3</sup>

20

**Beispiel 44**

Ein trockener 16 dm<sup>3</sup>-Kessel wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C mit 10 dm<sup>3</sup> Benzin (Siedebereich 100-120°C) gefüllt. Dann wurde der Gasraum des Kessels durch 5maliges Aufdrücken von 2 bar Ethylen und Entspannen stickstofffrei gespült. Hiernach wurden 400 cm<sup>3</sup> 1-Hexan und 30 cm<sup>3</sup> toluolische Methylaluminioxanlösung (10,6 Gew.-% Methylaluminioxan, Molmasse nach kryoskopischer Bestimmung: 900 g/mol) zugegeben. Unter Rühren wurde der Kessel innerhalb von 15 min auf 60°C aufgeheizt. Durch Zuführen von Ethylen unter Rühren mit 250 UPM wurde der Gesamtdruck dann auf 5 bar angehoben. Parallel dazu wurden 1,3 mg Metallocen B in 20 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde die Lösung in den Kessel gegeben. Das Polymerisationssystem wurde auf eine Temperatur von 70°C gebracht und dann durch entsprechende Kühlung 45 min bei dieser Temperatur gehalten. Der Gesamtdruck wurde während dieser Zeit durch entsprechende Zufuhr von Ethylen bei 5 bar gehalten.

Es wurden 520 g Ethylen-1-Hexen-Copolymeres erhalten. Am Produkt wurden folgende Werte bestimmt:

VZ = 168 cm<sup>3</sup>/g

Dichte: 0,924 g/cm<sup>3</sup>

35

**Beispiel 45**

Ein trockener 1,5 dm<sup>3</sup>-Reaktor mit Paddelrührer wurde mit Stickstoff gespült und bei 20°C und Atmosphärendruck mit 200 g Natriumchlorid als Rührhilfe in der Gasphase befüllt. Dann wurden 5 bar Ethylen aufgedrückt und der Rührer auf 600 UPM eingestellt. Durch eine Sprühdüse wurden dann 5 cm<sup>3</sup> einer toluolischen Methylaluminioxanlösung (29,3 Gew.-% Methylaluminioxan mit Molmasse 1100 g/mol nach kryoskopischer Bestimmung) in den Reaktor gedrückt und der Inhalt 15 min gerührt.

Parallel dazu wurden 1,1 mg Metallocen B in 3 cm<sup>3</sup> toluolischer Methylaluminioxanlösung (Konzentration und Qualität wie oben) gelöst und durch 15-minütiges Stehenlassen voraktiviert. Danach wurde diese Lösung ebenfalls durch eine Sprühdüse in den Reaktor injiziert und die Temperatur des Systems auf 80°C angehoben. Nach 20 min Polymerisationszeit wurde der Reaktor entspannt, der Inhalt entleert und durch Auflösen des Natriumchlorids in Wasser, Abfiltrieren und Trocknen das entstandene Polymere isoliert.

Man erhielt 14,5 g Polyethylen mit VZ = 240 cm<sup>3</sup>/g.

50

55

## Beispiel 46

Es wurde wie in Beispiel 45 verfahren; statt 1,1 mg Metallocen B wurden jedoch 0,9 mg Metallocen E eingesetzt.  
Man erhielt 10,4 g Polyethylen mit einer Viskositätszahl VZ = 230 cm<sup>3</sup>/g.

5

Tabelle 2

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

| Metallocen   | Kurzbezeichnung |
|--|-----------------|
| rac-Dimethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid   | A               |
| rac-Diphenylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid   | B               |
| rac-Phenylmethylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid   | C               |
| rac-Phenylvinylsilylbis(1-indenyl)zirkondichlorid  | D               |
| rac-Dimethylgermylbis(1-indenyl)zirkondichlorid  | E               |
| 1-Silacyclobutylbis(1'-indenyl)zirkondichlorid<br>(Isomerenmischung: 57 % rac-Isomeres, 43 % meso-Isomeres)                        | F               |
| rac-Dimethylsilylbis(1-(3-methylindenyl))zirkondichlorid   | G               |
| rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethylenbis(1'-indenyl)zirkondichlorid   | H               |
| rac-1,1,4,4-Tetramethyl-1,4-disilabutylenbis(1'-indenyl)zirkondichlorid  | I               |
| Dimethylsilylbis(1-(3-trimethylsilyl)cyclopentadienyl)zirkondichlorid<br>(Isomerenmischung: 43 % rac-Isomeres, 57 % meso-Isomeres) | K               |
| rac-Ethylenbis(1-indenyl)zirkondichlorid   | L               |
| Propylenbis(1-indenyl)zirkondichlorid  | M               |
| Ethylenbis(1-(3-trimethylsilylindenyl))zirkondichlorid<br>(Isomerenmischung: 78 % rac-Isomeres, 22 % meso-Isomeres)                | N               |
| rac-Ethylenbis(1-(3-allyldimethylsilylindenyl))zirkondichlorid   | O               |
| Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid  | P               |
| Diphenylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid   | Q               |
| rac-1,1,2,2-Tetramethyldisilaethylenbis(1'-indenyl)hafniumdichlorid  | R               |
| Phenylmethylmethylen(9-fluorenyl)cyclopentadienylhafniumdichlorid  | T               |

## EP 0 700 937 A2

Tabelle 3

| Beispiel | Metalloccen |            | MAO-Lösung      |            | Menge in Reaktor (cm <sup>3</sup> ) | H <sub>2</sub> (bar) | P (bar) | t (min) | T (°C) |
|----------|-------------|------------|-----------------|------------|-------------------------------------|----------------------|---------|---------|--------|
|          | Art         | Menge (mg) | Gehalt (Gew.-%) | MM (g/mol) |                                     |                      |         |         |        |
| 21       | A           | 4,0        | 10,5            | 750        | 50                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 22       | B           | 3,9        | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 23       | C           | 7,2        | 10,7            | 1200       | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 24       | D           | 12,2       | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 25       | E           | 8,0        | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 26       | F           | 5,9        | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 27       | G           | 2,5        | 10,5            | 750        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 28       | G           | 1,3        | 10,5            | 750        | 50                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 29       | G           | 1,2        | 10,6            | 900        | 30                                  | 2                    | 5       | 60      | 75     |
| 30       | H           | 1,4        | 9,9             | 1100       | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 31       | I           | 48,3       | 9,9             | 1100       | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 32       | K           | 5,3        | 9,7             | 1000       | 60                                  | -                    | 5       | 60      | 70     |
| 33       | L           | 1,2        | 10,1            | 1300       | 40                                  | -                    | 5       | 300     | 65     |
| 34       | M           | 7,3        | 9,9             | 1100       | 30                                  | -                    | 6       | 60      | 65     |
| 35       | M           | 4,3        | 10,1            | 1300       | 30                                  | -                    | 5       | 120     | 65     |
| 36       | N           | 6,8        | 9,9             | 1100       | 30                                  | -                    | 6       | 65      | 65     |
| 37       | N           | 3,9        | 10,1            | 1300       | 30                                  | 0,5                  | 5,5     | 80      | 65     |
| 38       | O           | 11,6       | 10,7            | 1200       | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 39       | P           | 30,5       | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 40       | Q           | 5,0        | 10,6            | 900        | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 41       | R           | 6,9        | 10,1            | 1300       | 30                                  | -                    | 5       | 60      | 65     |
| 42       | T           | 21,6       | 10,7            | 1200       | 30                                  | -                    | 6       | 60      | 65     |

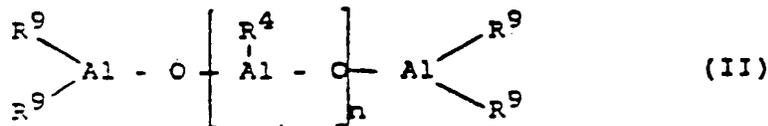
Tabelle 4

| Beispiel | Polymer-Ausbeute (g) | VZ (cm <sup>3</sup> /g) | M <sub>w</sub> (g/mol) | M <sub>w</sub> /M <sub>n</sub> | Schüttdichte (g/dm <sup>3</sup> ) | d <sub>50</sub> (μm) |
|----------|----------------------|-------------------------|------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|----------------------|
| 21       | 300                  | 323                     | n.g.                   | n.g.                           | 210                               | 50                   |
| 22       | 140                  | 361                     | n.g.                   | n.g.                           | 280                               | n.g.                 |
| 23       | 65                   | 268                     | n.g.                   | n.g.                           | 300                               | n.g.                 |
| 24       | 90                   | 319                     | n.g.                   | n.g.                           | 310                               | n.g.                 |
| 25       | 290                  | 366                     | n.g.                   | n.g.                           | 140                               | n.g.                 |
| 26       | 140                  | 392                     | n.g.                   | n.g.                           | 180                               | n.g.                 |
| 27       | 450                  | 323                     | 190000                 | 4,5                            | 170                               | 150                  |
| 28       | 500                  | 313                     | n.g.                   | n.g.                           | 200                               | 180                  |
| 29       | 240                  | 36                      | n.g.                   | n.g.                           | 400                               | n.g.                 |
| 30       | 170                  | 911                     | 720000                 | 3,5                            | 210                               | 3500                 |
| 31       | 590                  | 642                     | 480000                 | 3,7                            | 60                                | n.g.                 |
| 32       | 1450                 | 162                     | n.g.                   | n.g.                           | 300                               | 50                   |
| 33       | 590                  | 198                     | n.g.                   | n.g.                           | 140                               | 580                  |
| 34       | 220                  | 551                     | 400000                 | 4,0                            | 70                                | n.g.                 |
| 35       | 310                  | 624                     | n.g.                   | n.g.                           | 80                                | 30                   |
| 36       | 480                  | 227                     | 120000                 | 2,3                            | 120                               | n.g.                 |
| 37       | 450                  | 147                     | n.g.                   | n.g.                           | 300                               | n.g.                 |
| 38       | 75                   | 230                     | n.g.                   | n.g.                           | 230                               | n.g.                 |
| 39       | 150                  | 78                      | n.g.                   | n.g.                           | 200                               | n.g.                 |
| 40       | 100                  | 746                     | n.g.                   | n.g.                           | 130                               | n.g.                 |
| 41       | 35                   | 1222                    | n.g.                   | n.g.                           | n.g.                              | n.g.                 |
| 42       | 60                   | 711                     | n.g.                   | n.g.                           | n.g.                              | n.g.                 |

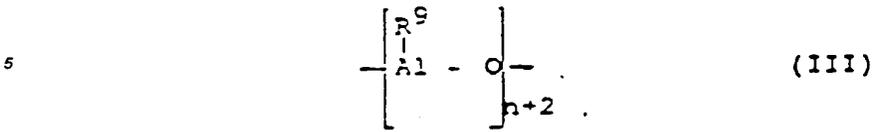
n.g. = nicht gemessen

Patentansprüche

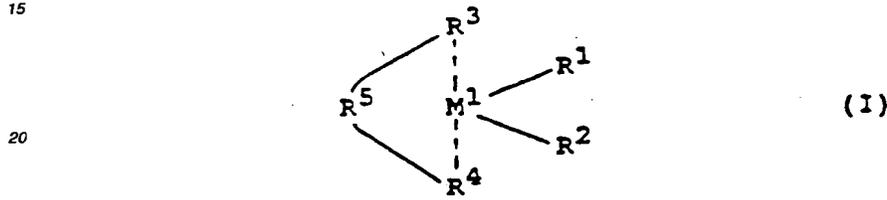
- Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren durch Polymerisation von Ethylen oder Copolymerisation von Ethylen mit 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen bei einer Temperatur von -60 bis 200°C, bei einem Druck von 0,5 bis 200 bar, in Lösung, in Suspension oder in der Gasphase, in Gegenwart eines Katalysators, welcher aus einem Metallocen als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II



für den linearen Typ, und/oder der Formel III



10 für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R<sup>9</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist, dadurch gekennzeichnet, daß die Polymerisation in Gegenwart eines Katalysators durchgeführt wird, dessen Übergangsmetallkomponente eine Verbindung der Formel I

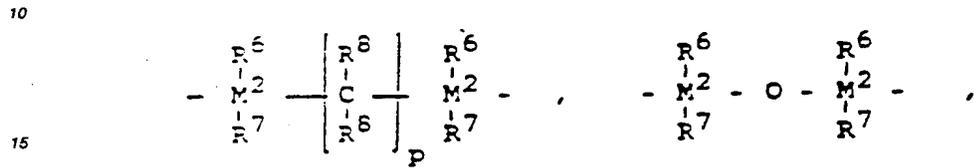
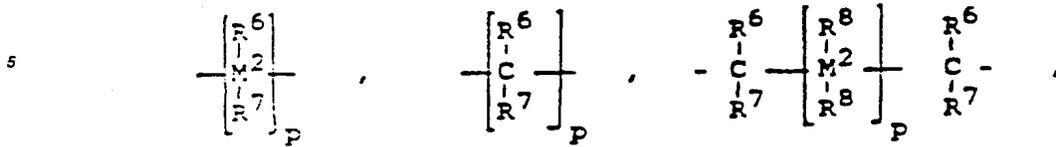


25 ist, worin

M<sup>1</sup> Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist,  
 R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,  
 R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und R<sup>3</sup> Indenyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können, und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können,

30  
35  
40  
45  
50  
55

R<sup>5</sup>



25

30

35

40

45

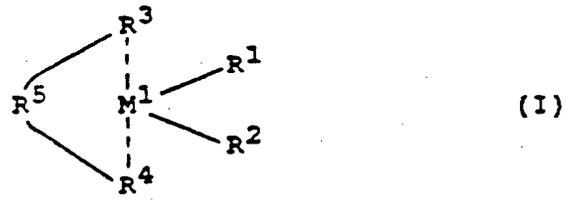
50

55

M<sup>2</sup>  
p

= BR<sup>6</sup>, = AlR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jeweils mit den die verbundenen Atomen einen Ring bilden, Silizium, Germanium oder Zinn ist und die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 bedeutet.

- 35
- 40
2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> Indenyl und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.
  3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als Metallocen Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienylzirkondichlorid eingesetzt wird.
  4. Verbindung der Formel I



, worin

55

M<sup>1</sup>  
R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup>

Titan, Zirkon, Hafnium, Vanadium, Niob oder Tantal ist, gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Aryloxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe oder eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe bedeuten,

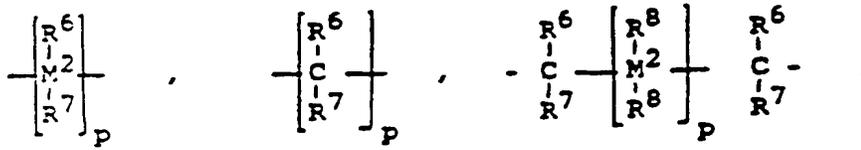
EP 0 700 937 A2

R<sup>3</sup> und R<sup>4</sup> gleich oder verschieden sind und R<sup>3</sup> Indenyl ist, wobei der Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen kann, und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl oder Fluorenyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können,

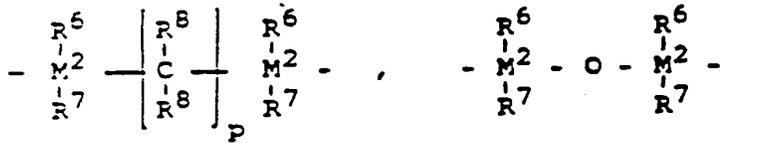
R<sup>5</sup>

5

10



15



20

25



30

= BR<sup>6</sup>, = AlR<sup>6</sup>, -Ge-, -Sn-, -O-, -S-, = SO, = SO<sub>2</sub>, = NR<sup>6</sup>, = CO, = PR<sup>6</sup> oder = P(O)R<sup>6</sup> ist, wobei R<sup>6</sup>, R<sup>7</sup> und R<sup>8</sup> gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, ein Halogenatom, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Fluoralkylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Fluorarylgruppe, eine C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub>-Arylgruppe, eine C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-Alkoxygruppe, eine C<sub>2</sub>-C<sub>10</sub>-Alkenylgruppe, eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkylgruppe, eine C<sub>8</sub>-C<sub>40</sub>-Arylalkenylgruppe oder eine C<sub>7</sub>-C<sub>40</sub>-Alkylarylgruppe bedeuten oder R<sup>6</sup> und R<sup>7</sup> oder R<sup>6</sup> und R<sup>8</sup> jeweils mit den die verbundenen Atomen einen Ring bilden,

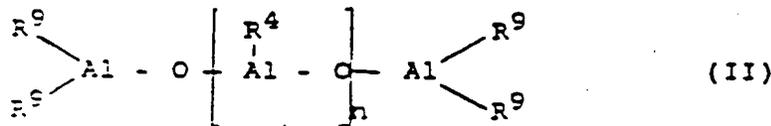
35

M<sup>2</sup> Silizium, Germanium oder Zinn ist und  
p die Zahlen 1, 2, 3, 4, 5 bedeutet.

5. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß R<sup>3</sup> Indenyl und R<sup>4</sup> Cyclopentadienyl ist, wobei die Grundkörper noch zusätzliche Substituenten tragen können.
6. Verbindung nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß die Verbindung Isopropyl(1-indenyl)cyclopentadienyl-zirkondichlorid ist.
7. Katalysator, welcher aus einem Metallocen gemäß einem oder mehrere der Ansprüche 4 bis 6 als Übergangsmetallkomponente und einem Aluminoxan der Formel II

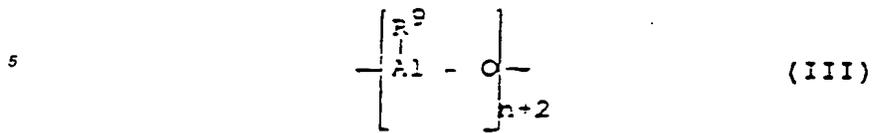
45

50



55

für den linearen Typ und/oder der Formel III



10 für den cyclischen Typ besteht, wobei in den Formeln II und III R<sup>9</sup> eine C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-Alkylgruppe oder Phenyl oder Benzyl bedeutet und n eine ganze Zahl von 2 bis 50 ist.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

(19)



Europäisches Patentamt

European Patent Office

Office européen des brevets



(11)

**EP 0 700 937 A3**

(12)

**EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG**

(88) Veröffentlichungstag A3:  
19.02.1997 Patentblatt 1997/08

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>: **C08F 10/02**, C08F 4/602,  
C08F 10/00, C07F 17/00

(43) Veröffentlichungstag A2:  
13.03.1996 Patentblatt 1996/11

(21) Anmeldenummer: **95117503.3**

(22) Anmeldetag: **16.05.1990**

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
**BE DE ES FR GB IT NL**

(30) Priorität: **20.05.1989 DE 3916555**

(62) Anmeldenummer der früheren Anmeldung nach Art.  
76 EPÜ: **90109207.2**

(71) Anmelder: **HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT**  
**65929 Frankfurt am Main (DE)**

(72) Erfinder:

- **Spaleck, Walter, Dr.**  
**D-65835 Liederbach (DE)**
- **Antberg, Martin, Dr.**  
**D-65719 Hofheim (DE)**
- **Böhm, Ludwig, Dr.**  
**D-65795 Hattersheim (DE)**
- **Rohrmann, Jürgen, Dr.**  
**D-65779 Kelkheim (DE)**
- **Lüker, Hartmut, Dr.**  
**D-65719 Hofheim (DE)**

**(54) Verfahren zur Herstellung von Ethylenpolymeren**

(57) Die Herstellung von Polyethylen und Ethylen-1-Olefin-Copolymeren im Suspensions- oder Gasphasenverfahren mit Hilfe von Metallocen-Aluminoxan-Katalysatoren, deren Metallocen-Komponente ein verbrückter Biscyclopentadienyl-Komplex ist, bietet besondere Vorteile.

Der Einsatz dieser Komplexe ergibt bei hoher Aktivität je nach Komplexstruktur Produkte in einem sehr breiten Molmassenbereich und erlaubt die Erzeugung sehr verschiedenartiger Kornmorphologien der Produkte, wie hohe und niedrige Schüttdichte, extrem kleine und extrem große mittlere Korndurchmesser und unterschiedliche Kornformen. Die Vielfalt der erreichbaren Kornmorphologien eröffnet verschiedene Möglichkeiten zum Einsatz solcher Polyethylenpulver in Sinterprozessen.

**EP 0 700 937 A3**



Europäisches  
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung  
EP 95 11 7503

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE  |   |                   |   |
|---|---|-------------------|---|
| Kategorie   | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile   | Betrifft Anspruch | KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int.Cl.6)   |
| E   | EP-A-0 426 645 (FINA)<br>* Seite 5; Beispiel 1 *<br>* Seite 5; Tabelle 1 *<br>---   | 1                 | C08F10/02<br>C08F4/602<br>C08F10/00<br>C07F17/00  |
| P,X   | EP-A-0 355 446 (HOECHST)<br>* Seite 7; Beispiel 1 *<br>* Seite 8; Beispiel 6 *<br>* Ansprüche 5,7 *<br>---  | 4,5,7             |   |
| A   | J. AM. CHEM. SOC.,<br>Bd. 110, 1988,<br>Seiten 6255-6256, XP002019383<br>EWN JOHN A.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes"<br>* das ganze Dokument *<br>--- | 1                 |   |
| A   | EP-A-0 185 918 (HOECHST)<br>* Ansprüche 1,2 *<br>* Seite 3, Zeile 1 - Zeile 11 *<br>-----   | 4                 |   |
|   |   |                   | RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int.Cl.6)  |
|   |   |                   | C08F<br>C07F  |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt   |   |                   |   |
| Recherchenamt   | Abgeschlossenheit der Recherche   | Prüfer            |   |
| DEN HAAG  | 25.November 1996  | Fischer, B        |   |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE   |   |                   | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze<br>E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist<br>D : in der Anmeldung angeführtes Dokument<br>L : aus andern Gründen angeführtes Dokument<br>-----<br>* : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument |
| X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet<br>Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer andern Veröffentlichung derselben Kategorie<br>A : technologischer Hintergrund<br>O : mündliche Offenbarung<br>P : Zwischenliteratur |   |                   |   |

EPO FORM ISO 646 (P0600)

EP0700937 A2

**Process for preparing ethylene polymers**

HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT

**Inventor(s):**Spaleck, Walter, Dr. ;Antberg, Martin, Dr. ;Böhm, Ludwig, Dr. ;Rohrmann, Jürgen, Dr. ;Lüker, Hartmut, Dr.

**Application No.** EP95117503 A2 A3 EP EP90109207 A2 A3 EP, **Filed** 19900516, **A2 Published** 19960313 ,A3 **Published** 19970219

**Abstract:** Ethylene! (co) polymer with 1-olefin(s) prodn. A process is claimed for the prodn. of ethylene polymers (I) by polymerisation of ethylene (B) or copolymerisation of (B) with 3-20C 1-olefins at -60 to 200 deg.C and 0. 5-200 bar, in soln. suspension or gas phase, in the presence of a catalyst comprising a metallocene as transition metal component and an aluminoxane of formula (R9)2Al-(Al(R9)-O)n -Al(R9)2 (linear type) and/or -(Al(R9)-On+2- (cyclic) (with R9 = R9 = 1-6C alkyl, Ph or benzyl, n = 2-50) the metallocene has the formula (II) M1 = Ti, Zr, V, Nb, or Ta, R1, R2 = H, Hal, 1-10C alk(ox)yl, 6-10C aryl(oxy) 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkylaryl or 8-40C aralkenyl, R3, R4 = mono- or poly-nuclear hydrocarbon residue which can form a sandwich structure with the central M1 atom, R 5 = (M2R6R7)p--(CR6R7)p-, -CR6R7(M2R8)2)p-CR6R7-, -M2R6R7(C(R6)2)p-M2R6R7-, -M2R6R7-O-M2R6R7-, -OM2R6R7-, -M2R6R7-C(R8)2-, =Br6, =AlR6, -Ge-, -Sn-, -O-, -SO-, -SO2, =NR6, -CO-, =PR6 or =P(O)R6, (with R6, R7, R8 = 1-10C alk(oxy)yl, 1-10C fluoroalkyl, 6-10C aryl or fluoroaryl, 2-10C alkenyl, 7-40C aralkyl or alkylaryl, or 8-40C aralkenyl or R6 and R7 or R6 and R8 form a ring with the attached atoms, M2 = Si, Ge or Sn, p = 1, 2, 3 or 4, or 5).

**Int'l Class:** C08F01002; C08F004602 C08F01000 C07F01700

**Priority:** DE 3916555 19890520

**Designated States:** BE DE ES FR GB IT NL

**Patents Cited:**

EP0426645 (E) [0]

EP0355446 (XP) [0]

EP0185918 (A) [0]

EP0069951 [1]

EP0170059 [1]

EP0206794 [1]

EP0285443 [1]

EP0294942 (A) [1]

**Non-Patent Citations:**

- J. AM. CHEM. SOC., Bd. 110, 1988, Seiten 6255-6256, XP002019383 EWN JOHN A.: "Syndiospecific propylene polymerizations with group 4 metallocenes"

**Patents Citing This One (6):**

EP0628566B1 20030326 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY

Metallocenes and processes therefor and therewith

WO9954369A1 19991028 MONTELL TECHNOLOGY COMPANY B.V.

PROCESS FOR THE PREPARATION OF COPOLYMERS OF ETHYLENE WITH ALPHA- OLEFINS

US6448350B1 20020910 Basell Technology Company BV

EP1134227A2      Process for the preparation of copolymers of ethylene with alpha-olefins  
20010919 Basell Polyolefine GmbH  
Methylene-bridged biscyclopentadienyl compounds

US6388115B1      20020514 Univation Technologies, LLC  
Polymerization process for producing easier processing polymers

EP0628566A1      19941214 PHILLIPS PETROLEUM COMPANY  
Metallocenes and processes therefor and therewith